

PCT/JP03/15999

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月13日

出願番号
Application Number: 特願2002-361726
[ST. 10/C]: [JP2002-361726]

出願人
Applicant(s): スガ試験機株式会社
科学技術振興事業団
財団法人理工学振興会

RECEIVED

06 FEB 2004

WIPO

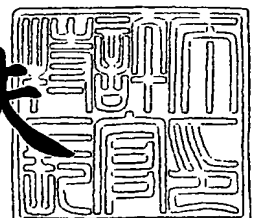
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3112396

【書類名】 特許願

【整理番号】 1415T001

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市相模大野 4 - 2 - 5 - 7 1 0

【氏名】 吉田 尚弘

【発明者】

【住所又は居所】 名古屋市千種区不老町
名古屋大学大学院環境学研究科内

【氏名】 阿部 理

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9
東京工業大学大学院総合理工学研究科内

【氏名】 植村 立

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区新宿 5 丁目 4 番 1 4 号
スガ試験機株式会社内

【氏名】 渡辺 洋二

【特許出願人】

【持分】 020/100

【代表出願人】

【識別番号】 000107583

【氏名又は名称】 スガ試験機株式会社

【代表者】 須賀 長市

【特許出願人】

【持分】 060/100
【識別番号】 396020800
【住所又は居所】 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
【氏名又は名称】 科学技術振興事業団
【代表者】 沖村 憲樹

【特許出願人】

【持分】 020/100
【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号
【氏名又は名称】 財団法人理工学振興会
【代表者】 田中 郁三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 072018
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水安定同位体比測定用水電解装置及び水安定同位体比質量分析方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素安定同位体比又は酸素安定同位体比の質量分析のための電解装置であって、白金、イリジウム、ロジウム又はイリジウム－ロジウム合金を無電解メッキしたフッ素樹脂系イオン交換膜を、白金メッキした多孔質チタンからなる陰極及び陽極で挟んであり、陽極側に水を接触させて陽極－陰極間に直流電流を印加することにより水を電気分解し、陽極で発生させた酸素ガス及び陰極で発生させた水素ガスを質量分析装置にそれぞれ流入させることを特徴とする水安定同位体比測定用水電解装置。

【請求項 2】 前記陽極で発生させた酸素ガスを質量分析装置に流入させるための流路及び、陰極で発生させた水素ガスを質量分析装置に流入させるための流路に、それぞれ窒素ガスを送り込む手段を有し、質量分析装置に酸素ガス・水素ガスを流入させる度ごとに、各流路内に残っている気体や水分をパージすることができることを特徴とする請求項 1 記載の水安定同位体比測定用水電解装置。

【請求項 3】 前記陽極で発生させた酸素ガスを質量分析装置に流入させるための流路及び、陰極で発生させた水素ガスを質量分析装置に流入させるための流路に、それぞれ二重管除湿部を有し、かつ、該二重管除湿部の内側の管壁がフッ素樹脂系イオン交換膜であり、内側の管と外側の管の間にシリカゲルにより乾燥させた空気を流すことにより、内側の管内に流入させた前記酸素ガス・水素ガス中の、計測を妨害する水分のみを除去し、質量分析装置に導入する前に除湿ができることを特徴とする請求項 1 記載の水安定同位体比測定用水電解装置。

【請求項 4】 水素安定同位体比又は酸素安定同位体比の質量分析において

- (1) 安定同位体比の測定に問題を与える電解質を加えることなく、試料水を電気分解し、
- (2) 水素ガス又は酸素ガスを別々に取り出して分析装置に導入して、
- (3) 試料水に含まれる水素安定同位体又は酸素安定同位体についての安定同位

体比分析を行うことを特徴とする水安定同位体比質量分析方法。

【請求項5】 水、二酸化炭素又は一酸化二窒素といった化合物では同質量数ピークと重なって直接計測不可能だった、水中に含まれる酸素同位体 ^{17}O について、試料水を、安定同位体比の測定に問題を与える電解質を加えることなく電気分解し、酸素ガスとして取り出すことによって、酸素単体で直接に酸素同位体 ^{17}O を分析することを特徴とする水安定同位体比質量分析方法。

【請求項6】 前記電気分解を、白金、イリジウム、ロジウム又はイリジウム-ロジウム合金を無電解メッキしたフッ素樹脂系イオン交換膜を、白金メッキした多孔質チタンからなる陰極及び陽極で挟んであり、陽極側に水を接触させて陽極-陰極間に直流電流を印加することにより水を電気分解する電解槽で行うことを特徴とする請求項4又は請求項5記載の水安定同位体比質量分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水安定同位体比測定用水電解装置及び水安定同位体比質量分析方法に関する。更に詳しくは、水の水素安定同位体又は酸素安定同位体についての水安定同位体比測定用水電解装置及び水安定同位体比質量分析方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、雨水、土壌水や南極の氷等の水に含有される水素・酸素安定同位体比を測定することにより、過去の地球環境変動の推定や未来の予測をする研究が盛んであり、そのための質量分析装置の開発もされている（例えば、特許文献1参照）。例えば、降水試料の同位体組成は、特徴的な季節変動を示し、降水の起源が季節により変化していることを示唆する等、重要な情報となりうる。大型事業などによる建設計画のアセスメントの際に地下水の流動状況変化などを追跡する指標ともなっている。

【0003】

【特許文献1】

特許第 3048146 号公報 (0001 段落)

【0004】

ここで、水安定同位体比分析は、水蒸気が金属に対して親和力の高い吸着性ガスであることから、水素同位体は水素ガスの形で、酸素同位体は主に二酸化炭素ガスの形あるいはまれに酸素ガスの形で、別々に測定される。従来の水安定同位体比質量分析方法の水安定同位体分析における水素安定同位体比分析としては、還元法や平衡法がある。還元法は、真空中で高温に加熱されたウランや亜鉛等の金属表面と水を反応させることで水分子を還元して水素ガスを発生させて、この水素ガスを直接質量分析装置に導入する方法である（例えば、非特許文献 1 参照）。また、平衡法は、白金触媒存在下で水と水素ガスを一定温度で化 1 のように同位体交換平衡反応をさせる方法である。

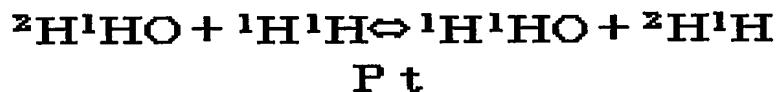
【0005】

【非特許文献 1】

新実験化学講座 10 宇宙地球化学、1976 年、丸善、p. 485

【0006】

【化 1】



【0007】

しかし、上記非特許文献 1 記載の還元法においては、真空装置が必要であり、反応に用いる白金触媒が高価であり、表面が酸化されないように維持することが困難であることという問題があった。また、上記非特許文献 1 記載の平衡法においては、化 1 の同位体交換平衡に達するまでに 1 時間以上必要であり、自動分析装置が高価であることという問題があった。

【0008】

一方、従来の水安定同位体比分析における酸素安定同位体比分析としては、平衡法や酸化法がある。平衡法は、水と二酸化炭素ガスを一定温度で化 2 のように同位体平衡反応させる方法である（例えば、非特許文献 2 参照）。また、酸化法は、五フッ化臭素等のフッ化物を利用して水を酸化させて酸素ガスを取り出す方

法である（例えば、非特許文献 2 参照）。

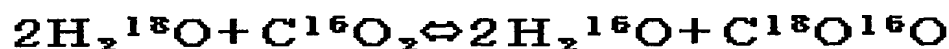
【0009】

【非特許文献 2】

新実験化学講座 10 宇宙地球化学、1976 年、丸善、p. 486 -
p. 491

【0010】

【化 2】



【0011】

しかし、上記非特許文献 2 記載の従来の平衡法においては、化 2 の同位体交換平衡に達するまでに通常 10 時間以上必要であること、 $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ と $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ とはほぼ質量が同じであるため、低分解能の同位体測定用質量分析装置で ^{17}O の分析が不可能であること、自動分析装置が高価であることという問題があった。また、上記非特許文献 2 記載の従来の酸化法においては、真空装置が必要であること、五フッ化臭素等の取り扱いが困難であることという問題があった。

【0012】

レーザー分光法によれば、質量分析法のように等質量では計測できないという制約がないので、 ^{17}O の分析は可能であるが、極めて専門性の高い分析方法であり、また、精度も現時点では質量分析法に劣っている。

【0013】

そこで、硫酸銅水溶液中に、アノードとして白金を、カソードとして酸素フリーのカーボン電極を入れて、1 槽式電解槽で電解して酸素ガスを取り出して ^{17}O の質量分析をしようとする研究が行われている（例えば、非特許文献 3 参照）。

【0014】

【非特許文献 3】

H. A. J. MEIJER and W. J. LI, THE USE

OF ELECTROLYSIS FOR ACCURATE $\delta^{17}\text{O}$ AND $\delta^{18}\text{O}$ ISOTOPE MEASUREMENTS IN WATER, "Isotopes Environ. Health Stud.," , (India), 1998年, Vol. 34, p. 349-369

【0015】

しかし、上記非特許文献3記載の方法では、電解質を加える必要があり、しかも、かかる電解質の添加が、発生ガスの質量分析時の測定誤差要因や、質量分析装置の故障原因となる恐れがある。また、かかる方法では、酸素しか取り出せず、水素同位体を取り出すことができない。また、質量分析するのに十分な量の酸素ガスを取り出すのに40分かかる。

【0016】

また、従来は、試料水から酸素ガスと水素ガスが混合した状態でしか取り出すことができなかったもので、同一試料水の酸素安定同位体比分析又は水素安定同位体比分析を行うには、得られた酸素ガスと水素ガスの混合気体から酸素ガスと水素ガスを分離するという作業が必要であった。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる問題を鑑みてなされたものであり、したがって、本発明の目的は、簡易に、安全に、安価に、そして、ごく短時間で、多数の試料の分析が可能で、しかも ^{17}O の迅速な分析ができる水安定同位体比測定用水電解装置及び水安定同位体比質量分析方法を提供することにある。本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、試行錯誤の上、本発明を完成するに至った。

【0018】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の水安定同位体比測定用水電解装置は、水素安定同位体比又は酸素安定同位体比の質量分析のための電解装置であって、白金、イリジウム、ロジウム又はイリジウム-ロジウム合金を無電解メッキしたフッ素樹脂系イオン交換膜を、白金メッキした多孔質チタンからなる陰極及び陽極

で挟んであり、陽極側に水を接触させて陽極－陰極間に直流電流を印加することにより水を電気分解し、陽極で発生させた酸素ガス及び陰極で発生させた水素ガスを質量分析装置にそれぞれ流入させることを特徴とするものである。

【0019】

本発明の水安定同位体比測定用水電解装置は、好ましくは、前記陽極で発生させた酸素ガスを質量分析装置に流入させるための流路及び、陰極で発生させた水素ガスを質量分析装置に流入させるための流路に、それぞれ窒素ガスを送り込む手段を有し、質量分析装置に酸素ガス・水素ガスを流入させる度ごとに、各流路内に残っている気体や水分をバージすることができる。

【0020】

本発明の水安定同位体比測定用水電解装置は、更に好ましくは、前記陽極で発生させた酸素ガスを質量分析装置に流入させるための流路及び、陰極で発生させた水素ガスを質量分析装置に流入させるための流路に、それぞれ二重管除湿部を有し、かつ、該二重管除湿部の内側の管壁がフッ素樹脂系イオン交換膜であり、内側の管と外側の管の間にシリカゲルにより乾燥させた空気を流すことにより、内側の管内に流入させた前記酸素ガス・水素ガス中の、計測を妨害する水分のみを除去し、質量分析装置に導入する前に除湿ができる。

【0021】

本発明の水安定同位体比質量分析方法は、水素安定同位体比又は酸素安定同位体比の質量分析において、(1) 安定同位体比の測定に問題を与える電解質を加えることなく、試料水を電気分解し、(2) 水素ガス又は酸素ガスを別々に取り出して分析装置に導入して、(3) 試料水に含まれる水素安定同位体又は酸素安定同位体についての安定同位体比分析を行うことを特徴とするものである。

【0022】

また、本発明の水安定同位体比質量分析方法は、水、二酸化炭素又は一酸化二窒素といった化合物では同質量数ピークと重なって直接計測不可能だった、水中に含まれる酸素同位体 ^{17}O について、試料水を、安定同位体比の測定に問題を与える電解質を加えることなく電気分解し、酸素ガスとして取り出すことによって、酸素単体で直接に酸素同位体 ^{17}O を分析することを特徴とするものである。

【0023】

本発明の水安定同位体比質量分析方法は、好ましくは、前記電気分解を、白金、イリジウム、ロジウム又はイリジウム－ロジウム合金を無電解メッキしたフッ素樹脂系イオン交換膜を、白金メッキした多孔質チタンからなる陰極及び陽極で挟んであり、陽極側に水を接触させて陽極－陰極間に直流電流を印加することにより水を電気分解する電解槽で行う。

【0024】

【実施例】

以下、本発明の実施例について、図面を参照して詳細に説明する。

【0025】

図1は、本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例1の構成図である。図1に示した本発明の実施例1の水安定同位体比測定用水電解装置(20)は、イオン交換膜(1)を陰極(2)と陽極(3)の間に挟んだ構成の、陰極室(8)、陽極室(9)の2槽式の電解槽(11)を有する。本発明の実施例1の水安定同位体比測定用水電解装置(20)は、質量分析装置(5)における水同位体比測定に付随して用いるものである。

【0026】

イオン交換膜(1)は白金を無電解メッキしたフッ素樹脂系のものを用いた。無電解メッキするのは、白金以外にイリジウム、ロジウム又はイリジウム－ロジウム合金も適する。本発明の実施例1に用いた、白金、イリジウム、ロジウム又はイリジウム－ロジウム合金を無電解メッキしたフッ素樹脂系イオン交換膜は、ガスバリア性が汎用のイオン交換膜より極めて高い。また、イオン交換膜と電極との接触抵抗が低く、イオン交換膜の比抵抗も低いため、電解効率が高い。

【0027】

陰極(2)及び陽極(3)は、ともに、白金メッキした多孔質チタンからなる。陰極(2)及び陽極(3)には、直流の電源(4)が接続されている。

【0028】

試料水は、試料水容器(13)に貯められた後、陽極室(9)に導入される。

試料水としては、例えば、南極の水を融解させたものや、雨水、地下水等がある。

【0029】

試料水は、陽極室（9）へ連続的に供給する。陰極室（8）には試料水を供給しない。これは発生する水素ガスの純度を高めるためである。陽極室（9）に導入された試料水は、陰極－陽極間に直流電流を印加することにより電気分解される。電気分解により、陽極室（9）に設けられた陽極（3）の表面で酸素ガスを発生する。

【0030】

一方、陽極（3）とイオン交換膜（1）を隔てて設けられた陰極（2）の表面では水素ガスが発生する。イオン交換膜（1）と密着した陽極（3）が多孔質であるので、電流の印加により、プロトンが移動するとともに水分の一部がイオン交換膜（1）を通して陰極室（8）に移動する。陽極（3）の表面で発生した酸素ガスは、陽極（3）が多孔質であること及びイオン交換膜（1）のガスバリア性が高いことから、陰極室（8）に移動することはない。

【0031】

陰極室（8）の陰極（2）表面では、電気分解により、水素ガスが発生する。発生した水素ガスは、陰極（2）が多孔質であること、イオン交換膜（1）のガスバリア性が高いことから、陽極室（9）に移動することなく、陰極室（8）下部に溜まる水分とは反対に、陰極室（8）上部の配管へと導かれる。

【0032】

ところで、安定同位体比は温度によって変化するので、同位体質量分析をする上において、試料水の温度による補正が必要となる。酸素については温度変化の影響は無視できる範囲であるが、水素については、温度変化の影響は無視できないからである。かかる補正に必要な温度データを取得するために、測温体（16a、16b）が陰極室（8）及び陽極室（9）に設けてある。

【0033】

試料水の温度と安定同位体比との関係を調べるため、試料水番号1の試料水を、本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例1において、連続して電気

分解し、発生した水素ガスを、15分ごとに4回サンプリングして、ガス中の同位体存在比を測定した。図2は、採取時間による水素安定同位体比の特性図である。図中で、 δD は、数1で算出される値である。すなわち、試料水中における 1H に対する重水素(2H または D 。数1においては「 $^2H(D)$ 」と表わす。)の存在比から標準物質中における 1H に対する $^2H(D)$ の存在比を差し引いた値を、標準物質中における 1H に対する $^2H(D)$ の存在比で除した値に、1000を乗じた値である。図から、電解連続時間、すなわち温度上昇とともに、同位体存在比は直線的に増加していることが分かる。したがって、水素安定同位体比の測定においては、試料水の温度をモニターできることは、測定結果の補正のために大きなメリットとなる。

【0034】

【数1】

$$\delta D = \frac{{}^2H(D)/{}^1H_{(試料水)} - {}^2H(D)/{}^1H_{(標準)}}{{}^2H(D)/{}^1H_{(標準)}} \times 1000$$

【0035】

陽極側に発生した酸素ガスは、試料水とともに、陽極室(9)に配管(15)を介して接続された気液分離タンク(14)に流れ、そこで、酸素ガスは配管(15)を介してガスサンプラー(19b)へ流入される。一方、水素ガスは、陰極室(8)に配管(15)を介して、そのままガスサンプラー(19a)へ流入される。ガスサンプラー(19a、19b)にサンプリングされた酸素ガス・水素ガスは、質量分析装置(5)に導入される。陰極室(8)内に溜まった水分や気液分離タンク(14)から排出された水は、電磁弁(6a、6b)付きの配管(15)を介して排水される。

【0036】

安定同位体の電解速度は、質量に依存するため、180より170の方が早く電解される。したがって、電解により試料水が著しく減少すると、徐々に180が濃縮されてきて、最初の頃に発生したガス中の安定同位体存在比と、電解終了頃に発生したガス中の安定同位体存在比が異なるという結果になる。しかし、本

発明によれば、試料水のごく一部を電解して酸素ガス、水素ガスを取り出す。さらに、標準物とサンプルを同条件で得ることができるので、かかる問題は生じない。また、試料水から酸素ガス、水素ガスを得るのに必要な時間はわずか数分である。しかも、酸素ガスと水素ガスを、電解と同時に分離して試料水から取り出して分析できる。

【0037】

試料番号2の試料水について、本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例1において電気分解し、酸素安定同位体比について質量分析した。図3は、試料番号2の酸素安定同位体比の特性図である。図において、 $\delta^{17}\text{O}$ は数2で、 $\delta^{18}\text{O}$ は数3で算出される値である。同じ試料について2回サンプリングし、質量分析した。誤差バーは、質量分析装置の測定誤差範囲を示す。その結果、本発明においては、 ^{17}O の分析も可能であることが判った。

【0038】

【数2】

$$\delta^{17}\text{O} = \frac{{}^{17}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{(\text{試料水})} - {}^{17}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{(\text{標準})}}{{}^{17}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{(\text{標準})}} \times 1000$$

【0039】

【数3】

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{(\text{試料水})} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{(\text{標準})}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{(\text{標準})}} \times 1000$$

【0040】

本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例1によれば、試料水には、安定同位体比の測定に問題を与える電解質を加えることなく電解することができる。したがって、本発明によれば、例えば硫酸銅等の電解質を加えることにより引き起こされる質量分析時の諸問題を回避することができる。

【0041】

本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例1によれば、水素安定同位体、酸素安定同位体を水素ガス ($^1\text{H}^2\text{H}$ 、 $^1\text{H}^1\text{H}$ 等)、酸素ガス ($^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 等) の形で試料水から直接、しかも迅速に、

分離して取り出すことができるので、簡易に、安全に、安価に、そして、ごく短時間で、多数の試料の分析が可能で、しかも 170 の迅速な分析ができる。

【0042】

図4は、本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例2の構成図である。本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例2においては、図1に示した本発明の水安定同位体比質量分析方法の実施例1に、さらに窒素供給手段を有する。窒素ガスは、電磁弁(6c、6d、6e)付きの配管(15)を介して試料水が試料水容器(13)に送られる前、気液分離タンク(14)から酸素ガスがガスサンプラー(19b)へ流入される前、水素ガスが陰極室(8)からガスサンプラー(19a)へ流入される前の3箇所で電磁弁(6f、6g)、三方コック(17)を介して供給される。窒素ガスは質量分析装置(5)に酸素ガス・水素ガスを流入させる度ごとに、各流路、すなわち配管(15)内に残っている気体や水分をパージするために導入される。

【0043】

また、本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例2においては、電磁弁(6f、6g)によって、配管(15)内のガス抜きができる仕組みとなっている。ガスサンプラー(19a、19b)のバルブは、ガス採集時以外は閉めてあるので、そのような場合に配管(15)内へガスが供給され続けて内圧が上昇して破裂するのを防止するため、電磁弁(6f、6g)で配管(15)内のガスを外部へ逃がすという作用をする。かかる作用によって、安全性を向上させることができる。また、試験終了毎或いは試験開始毎に配管(15)内のガス抜きをすることによって、前回試験したときに残っているガスが、次回試験するときに混在しないようにできる。したがって、質量分析の測定結果の信頼性が向上する。

【0044】

本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例2によれば、残留気体や水分が質量分析装置に流入しないので、更に、質量分析装置の故障や誤測定が生じにくくなり、より正確な測定が可能となるという効果がある。また、破裂防止という、安全性向上の効果もある。

【0045】

図5は、本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例3を組み込んだ質量分析装置の実施例1の構成図である。本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例3は、図4に示した本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例2とほぼ同様であるが、ガスサンプラー（19a、19b）にサンプリングするオフライン形式ではなく、電解により発生させた酸素ガス及び水素ガスが配管（15）を介して、直接、質量分析本体部（21）に流入されるオンライン形式である点が異なる。配管（15）は、質量分析本体部（21）の試料導入部に繋がっており、バルブにより、測定するガスのみを選択して流入させるしくみとなっている。電解により発生させた酸素ガス及び水素ガスは、質量分析するまで、配管内を連続して流れ、外気に触れることがない。なお、質量分析本体部（21）は、更に、標準ガス導入口があるデュアルインレットとなる。標準ガス導入口には、標準ガスの酸素ガス又は水素ガスが選択により注入される。

【0046】

図6は、本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例4の構成図である。本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例4においては、本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例2に、更に、二重管（7a、7b）を有する。二重管（7a、7b）は除湿の役割を果たす。二重管（7a、7b）には、エアドライヤー（18）が接続されており、流量を調整するためのバルブ（12a、12b）がついている。エアドライヤー（18）は、ポンプ（10）によって空気を送入し、内部でシリカゲルによって空気を乾燥させて、二重管（7a、7b）へ送出する。二重管（7a、7b）の内側の管壁はフッ素樹脂系イオン交換膜でできており、内側の管と外側の管の間に、エアドライヤー（18）で乾燥させた空気を流す構成となっている。このような構成の二重管（7a、7b）の内側の管内に流入させた酸素ガス・水素ガス中の、計測を妨害する水分のみを除去して、酸素ガス・水素ガスを質量分析装置（5）に導入する前に除湿する。計測を妨害するとは、酸素ガス・水素ガスの質量分析測定の誤差要因・質量分析装置の故障原因となることを意味する。

【0047】

本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例 4 によれば、酸素ガス・水素ガス中に含まれる湿気をも取り除くので、より、質量分析装置の測定精度が向上し、また、質量分析装置の故障や誤測定が生じにくくなるという効果がある。

【0048】

図 7 は、本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例 5 を組み込んだ質量分析装置の実施例 2 の構成図である。本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例 5 は、図 6 に示した本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例 4 とほぼ同様であるが、ガスサンプラー (19a、19b) にサンプリングするオフライン形式ではなく、電解により発生させた酸素ガス及び水素ガスが配管 (15) を介して、直接、質量分析本体部 (21) に流入されるオンライン形式である点が異なる。かかる点については図 5 に示した本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例 3 を組み込んだ質量分析装置の実施例 2 と同様である。

【0049】

本発明の水安定同位体比質量分析方法の実施例 1 においては、試料水を、安定同位体比の測定に問題を与える電解質を加えることなく電気分解し、水素ガス又は酸素ガスを別々に取り出して質量分析装置に導入して、試料水に含まれる水素同位体又は酸素同位体についての同位体分析を行う。電気分解を行う電解槽としては、安定同位体比の測定に問題を与える電解質を加えることなく、水素ガス又は酸素ガスを別々に取り出すことができる電解槽であれば、1 槽式でも 2 槽式でも 3 槽式でも可能である。とりわけ、白金、イリジウム、ロジウム又はイリジウム-ロジウム合金を無電解メッキしたフッ素樹脂系イオン交換膜を、白金メッキした多孔質チタンからなる陰極及び陽極で挟んであり、陽極側に水を接触させて陽極-陰極間に直流電流を印加することにより水を電気分解する 2 槽式電解槽が好ましい。特に、本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例 1 の電解槽が適する。なお、本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例 2 又は実施例 3 を用いると、更に適当である。

【0050】

標準物質としての標準平均海水の酸素の同位体存在比は、 $^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O} = 99.762 : 0.038 : 0.200$ とされている。酸素同位体¹⁷

Oは、 ^{18}O と異なり、水、二酸化炭素や一酸化二窒素等、酸素と他の元素との化合物の形では、水素同位体D、炭素同位体 ^{13}C や窒素同位体 ^{15}N の存在により、質量分析装置で測定することができない。例えば、 $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ の分子量は44.99809760であり、 $^{14}\text{N}_2^{17}\text{O}$ の分子量45.0052790とは、共に質量数が45のために既存の低分解能の質量分析装置では区別ができない。また、 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ の分子量は44.9931840で、 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ の分子量は44.9940456と、より差が小さく、既存の高分解能の質量分析装置（例えば、特許文献1参照）でも計測できない。

【0051】

ところが、本発明の水安定同位体比質量分析方法の実施例1は、水、二酸化炭素又は一酸化二窒素といった化合物では同質量数ピークと重なって直接計測不可能だった、水中に含まれる酸素同位体 ^{17}O について、試料水を、安定同位体比の測定に問題を与える電解質を加えることなく電気分解し、酸素ガスとして取り出すことによって、酸素単体で直接に酸素同位体 ^{17}O を分析する。本発明の水安定同位体比質量分析方法の実施例1によれば、試料水を電気分解して酸素ガス、水素ガスを別々に取り出し、酸素ガスのままで質量分析装置に導入することができる。 $^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ （質量数33）と $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ （質量数32）の質量の違いは既存の低分解能の同位体計測用質量分析装置により判別可能であるので、試料水中の ^{17}O 存在比を高精度で知ることができる。

【0052】

本発明の水安定同位体比質量分析方法によれば、水素安定同位体、酸素安定同位体を水素ガス（ $^1\text{H}^2\text{H}$ 、 $^1\text{H}^1\text{H}$ 等）、酸素ガス（ $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 等）の形で試料水から直接、しかも迅速に（数分で）取り出すことができるので、簡易に、安全に、安価に、そして、ごく短時間で、多数の試料の分析が可能で、しかも ^{17}O の迅速な分析ができる。

【0053】

【発明の効果】

本発明の水安定同位体比測定用水電解装置及び水安定同位体比質量分析方法は、上述したとおりであるので、簡易に、安全に、安価に、そして、ごく短時間で

、多数の試料の分析が可能で、しかも 1 7 O の迅速な分析ができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例 1 の構成図である。

【図 2】

採取時間による水素安定同位体比の特性図である。

【図 3】

試料番号 2 の酸素安定同位体比の特性図である。

【図 4】

本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例 2 の構成図である。

【図 5】

本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例 3 を組み込んだ質量分析装置の実施例 1 の構成図である。

【図 6】

本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例 4 の構成図である。

【図 7】

本発明の水安定同位体比測定用水電解装置の実施例 5 を組み込んだ質量分析装置の実施例 2 の構成図である。

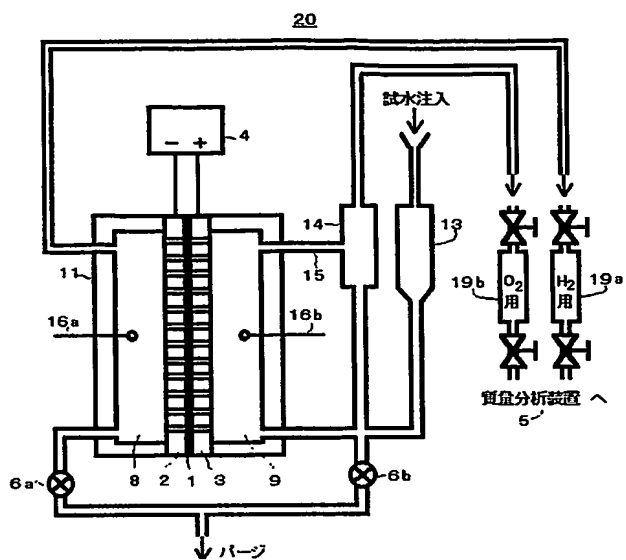
【符号の説明】

- 1 イオン交換膜
- 2 陰極
- 3 陽極
- 4 電源
- 5 質量分析装置
- 6 電磁弁
- 7 二重管
- 8 陰極室
- 9 陽極室

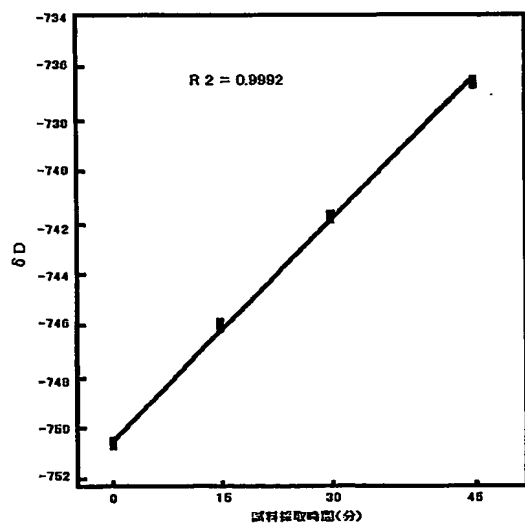
- 1 0 ポンプ
- 1 1 電解槽
- 1 2 バルブ
- 1 3 試料水容器
- 1 4 気液分離タンク
- 1 5 配管
- 1 6 測温体
- 1 7 三方コック
- 1 8 エアドライヤー
- 1 9 ガスサンプラー
- 2 0 水安定同位体比測定用水電解装置
- 2 1 質量分析本体部

【書類名】 図面

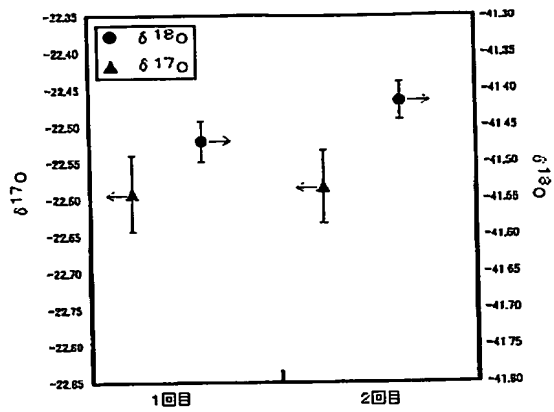
【図 1】



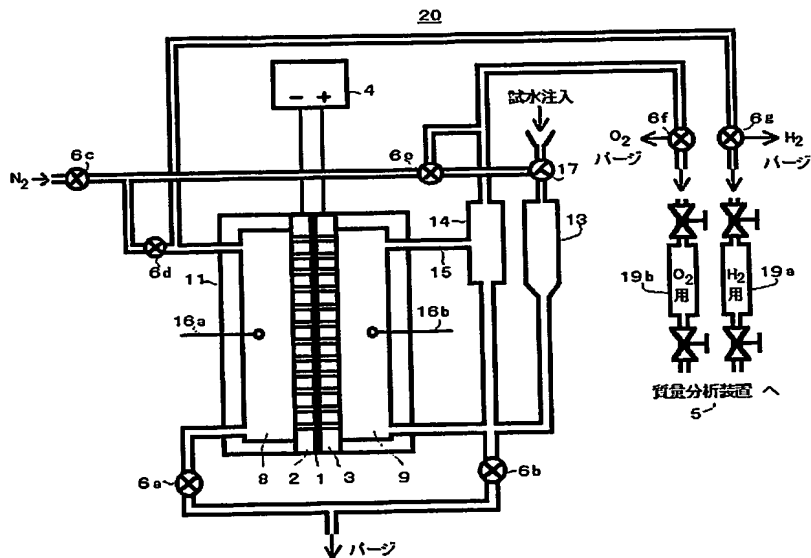
【図 2】



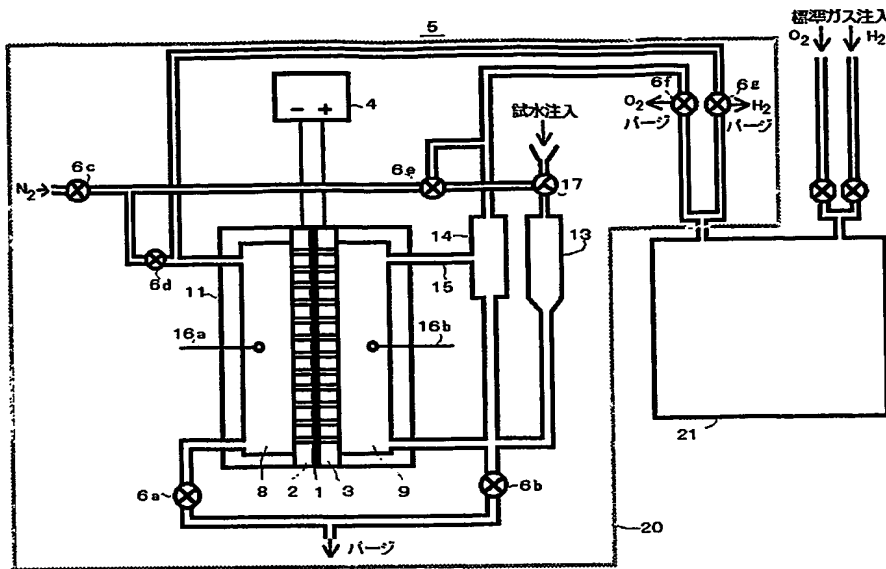
【図 3】



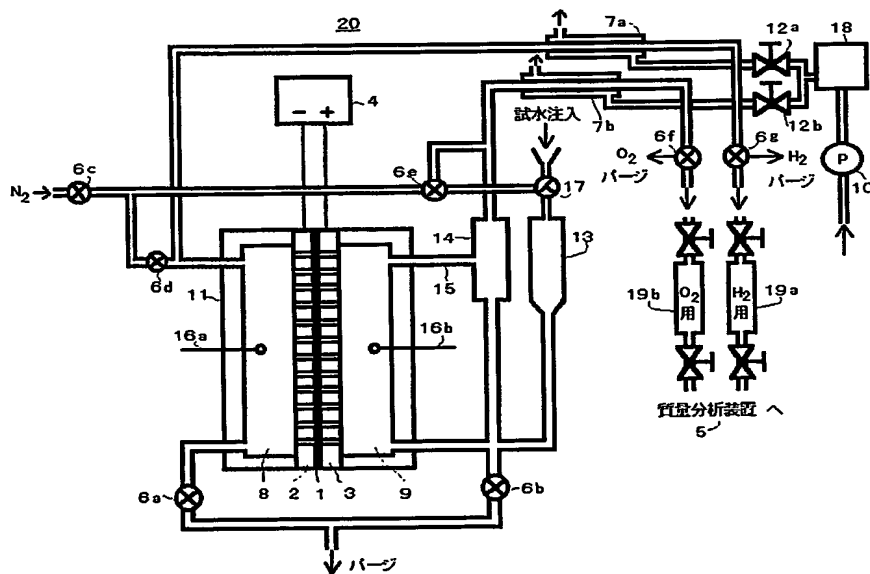
【図 4】



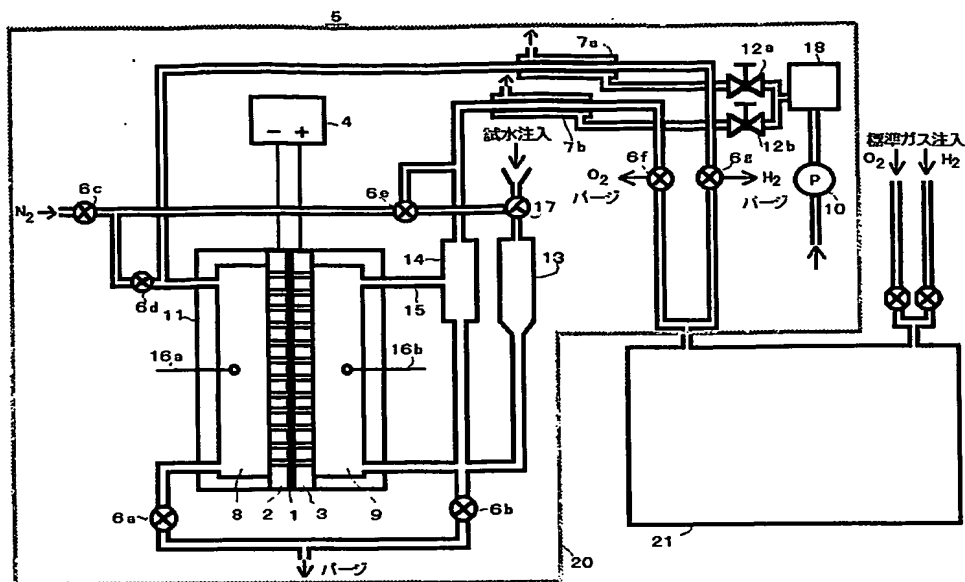
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水安定同位体比測定用水電解装置及び水安定同位体比質量分析方法に関するものであって、簡易に、安全に、安価に、そして、ごく短時間で、多数の試料の分析が可能で、しかも 17O の迅速な分析ができる水安定同位体比測定用水電解装置及び水安定同位体比質量分析方法を提供すること。

【解決手段】 水素安定同位体比又は酸素安定同位体比の質量分析のための電解装置であって、白金、イリジウム、ロジウム又はイリジウム－ロジウム合金を無電解メッキしたフッ素樹脂系イオン交換膜を、白金メッキした多孔質チタンからなる陰極及び陽極で挟んであり、陽極側に水を接触させて陽極－陰極間に直流電流を印加することにより水を電気分解し、陽極で発生させた酸素ガス及び陰極で発生させた水素ガスを質量分析装置にそれぞれ流入させる水安定同位体比測定用水電解装置及びこれを利用した水安定同位体比質量分析方法。

【選択図】 図 7

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-361726
受付番号	50201888357
書類名	特許願
担当官	小松 清 1905
作成日	平成15年 2月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年12月13日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000107583
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿5丁目4番14号
【氏名又は名称】	スガ試験機株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	396020800
【住所又は居所】	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
【氏名又は名称】	科学技術振興事業団
【特許出願人】	
【識別番号】	899000013
【住所又は居所】	東京都目黒区大岡山2-12-1
【氏名又は名称】	財団法人理工学振興会

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 6 1 7 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 0 7 5 8 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区新宿 5 丁目 4 番 1 4 号

氏 名

スガ試験機株式会社

特願 2002-361726

出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

科学技術振興事業団

特願 2002-361726

出願人履歴情報

識別番号

[899000013]

1. 変更年月日

1999年 9月17日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都目黒区大岡山2-12-1

氏名

財団法人理工学振興会